

Helsinki 7.7.2003

REC'D 28 JUL 2003

WIPO PCT

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Outokumpu Oy  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20020780

Tekemispäivä  
Filing date

23.04.2002

Kansainvälinen luokka  
International class

C22B

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä kullan talteenottamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

*Marketta Tehikoski*

Marketta Tehikoski  
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A  
P.O.Box 1160  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500  
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5328  
Telefax: + 358 9 6939 5328

## MENETELMÄ KULLAN TALTEENOTTAMISEKSI

Keksintö kohdistuu menetelmään kullan talteenottamiseksi kuparin hydro- metallurgisen valmistuksen yhteydessä kuparin raaka-aineen liuotuksessa  
5 syntyvästä, rikkiä ja rautaa sisältävästä jätteestä tai välituotteesta. Sekä kuparin että kullan talteenotto tapahtuu kloridimiljöössä. Jätteen tai välituotteen sisältämä kulta liuotetaan kaksiarvoisen kuparin ja hapen avulla kupari(II)kloridi-natriumkloridiliuoksessa olosuhteissa, joissa hapetus- pelkistyspotentiaali on korkeintaan 650 mV ja pH vähintään 1. Jätteen  
10 sisältämä rauta ja rikki jäävät pääosin liukenematta.

Tekniikan tasossa tunnetaan joitakin menetelmiä, mitä on käytetty kullan liuottamiseksi rikki- ja rautapitoisista materiaaleista kuparin kloridipohjaisen talteenotto-prosessin yhteydessä.

15 US-patentissa 4,551,213 on kuvattu menetelmä, jonka mukaan kulta voidaan liuottaa rikkipitoisista materiaaleista, erityisesti hydrometallurgisten prosessien jätteestä. Edullinen lähtömateriaali menetelmälle on CLEAR-prosessin jäte. CLEAR-prosessi on hydrometallurginen kuparin talteenotto-  
20 prosessi, joka tapahtuu kloridimiljöössä ja korotetussa paineessa. Kultapitoinen jäte lietetään veteen ja saadun suspension kloridipitoisuus säädetään niin, että se sisältää 12 – 38 painoprosenttia kloridia. Hapetus- pelkistyspotentiaali säädetään alueelle 650 – 750 mV ja pH olemaan alle 0. Suspensioon lisätään kupari(II)kloridia tai rauta(III)kloridia hapettamaan  
25 raaka-aineen sisältämä kulta, jolloin se liukenee. Julkaisussa mainitaan, että hapetus-pelkistyspotentiaali ei saa nousta yli 750 mV, koska tämän arvon yläpuolella rikki liukenee. Julkaisussa ei ole tietoja liuenneen rikin tai raudan määrästä.

30 EP-patentti 646185 koskee kuparin talteenottoa sulfidisista rikasteista kloridiliuotuksella atmosfäärisissä olosuhteissa. Liuotusjätteestä liuotetaan kulta elektrolyyttiin, joka sisältää vähintään kahta halidia, kuten

natriumkloridia ja natriumbromidia. Tarkoitus on varastoida kuparielektrolyysin anodilla hapetusvoimaa bromikompleksiin, ja sen avulla liuottaa jätteen kultaa.

- 5 Edellä mainituissa menetelmissä on joitakin haittoja. US-patentin 4,551,213 menetelmässä liuotusolosuhteet ovat hyvin ankarat. Patentissa on mainittu, että rikki ei vielä patentin olosuhteissa liukene, mutta maininta ei ole yleispätevä, sillä elementtirikin ja patentissa mainittujen rautayhdisteiden liukenemistaipumukset riippuvat rikin ja kyseisten yhdisteiden syntytavasta.
- 10 Suorittamissamme kokeissa on todettu, että kun atmosfäärissä olosuhteissa muodostuneita liuotusjäännöksiä käsitellään ko. patentin mukaisissa olosuhteissa, rikin ja raudan liukeneminen on huomattavaa. On selvää, että näiden liukeneminen vaikuttaa prosessin talouteen. EP-patentissa 646185 käytetty kullan liuotustapa bromikompleksin avulla ei taas ole
- 15 ympäristöhygienian kannalta edullinen, sillä rikasteen liuotusvaiheissa voi syntyä haitallisia bromipäästöjä.

- Nyt on kehitetty uusi menetelmä kullan liuottamiseksi rautaa ja rikkiä sisältävästä liuotusjätteestä tai välituotteesta, joka on syntynyt kuparisulfidirikasteen atmosfäärissä kloridiliuotuksessa. Olemme todenneet, että kulta
- 20 on mahdollista liuottaa rautaa ja rikkiä sisältävästä materiaalista kupari(II)-kloridi-natriumkloridin vesiliuokseen, jolloin liuokseen johdetaan happipitoista kaasua. Liuotus tapahtuu siis kaksiarvoisen kuparin ja hapen avulla olosuhteissa, joissa hapetus-pelkistyspotentialiaali on alle 650 mV ja liuoksen
- 25 pH- arvo on alueella 1 - 3. Menetelmän mukainen toiminta-alue on selvästi edullisempi kuin tekniikan tasossa mainittu, koska rauta ei vielä liukene näissä olosuhteissa ja rikki jää pääosin liukenematta. Siten vältetään kustannuksilta, mitä syntyy, kun rauta ja rikki poistetaan liuoksesta. Liuotus tapahtuu atmosfäärissä olosuhteissa lämpötilassa, joka on alueella
- 30 huoneen lämpötila – suspension kiehumispiste, edullisesti kuitenkin lämpötilassa 80 °C – suspension kiehumispiste. Kullan talteenotto liuoksesta

tehdään jollakin ennestään tunnetulla tavalla kuten elektrolyysin tai aktiivihillen avulla. Jäljellejäävä sakka on poisheitettävää sakkaa.

Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät ilmi oheisista patentti-  
5 vaatimuksista.

Kultaa sisältävä jäte tai välituote lietetään kupari(II)kloridia sisältävään natriumkloridiliuokseen suspensioksi ja kullan liuotukseen tarvittava hapetus-  
pelkistyspotentiaali saadaan aikaan juuri kaksiarvoisen kuparin ja hapen  
10 avulla. Hapetus-pelkistyspotentiaali mitataan Pt- ja Ag/AgCl-elektrodeilla ja potentiaalin pidetään arvossa alle 650 mV, edullisesti korkeintaan 620 mV. Kun hapetus-pelkistyspotentiaali pidetään arvon 650 mV alapuolella, rikkiä ei vielä liukene sakasta. Edullinen pH-alue on 1,5 – 2,5. pH-arvon 1 alapuolella  
15 kiintoaineessa oleva rauta alkaa liueta, ja tätä ei haluta. Hapetuskaasuna voidaan käyttää ilmaa, happirikastettua ilmaa tai happea. Kaksiarvoisen kuparin,  $\text{Cu}^{2+}$ , määrä liuoksessa on edullisesti 40 – 80 g/l ja natriumkloridin määrä luokkaa 200 – 330 g/l.

Menetelmä on edullista liittää osaprosessiksi kuparirikasteen kloridi-  
20 liuotusprosessiin. Erästä tällaista prosessia on kuvattu mm. US-patentissa 6,007,600. Ko. menetelmässä kuparisulfidipitoista raaka-ainetta kuten rikastetta liuotetaan vastavirtaliuotuksena natriumkloridi-kupari(II)kloridi-  
liuoksella,  $\text{NaCl-CuCl}_2$ , useammassa vaiheessa yksiarvoisen kupari(I)-  
kloridiliuoksen,  $\text{CuCl}$ , muodostamiseksi. Liuotuksessa jää jäljelle sakka, joka  
25 sisältää pääasiassa raaka-aineen rikin ja raudan, sekä raaka-aineen sisältämän kullan. Kehitetty menetelmä kohdistuu kullan liuotukseen sakasta, joka on muodostettu edellä kuvatun tyyppisessä prosessissa.

Keksinnön mukaista menetelmää kuvataan vielä kuvan 1 virtauskaaviossa,  
30 jossa kullan talteenotto on yhdistetty kuparin hydrometallurgiseen talteenottoon. Virtauskaavio on eräs esimerkki keksintömme soveltamisesta.

Kuvassa 1 paksummat nuolet kuvaavat kiintoaineen ja ohuemmat nuolet liuoksen kulkua.

Kuparin sulfidinen raaka-aine kuten kuparisulfidirikaste 1 syötetään ensimmäisen liuotusvaiheen liuotusreaktoriin 2, jonne kierrätetään myös myöhemmästä prosessivaiheesta tulevaa liuosta 3, joka on kupari(II)-kloridi-natriumkloridin vesiliuos. Paksummat nuolet kuvaavat kiintoainetta ja ohuemmat nuolet liuoksen kulkua. Kuparirikasteen kupari liukenee prosessiliuokseen, ja liuos johdetaan sakeutukseen 4. Sakeutuksen jälkeen ylitte 5 sisältää noin 70 g/l kuparikloridia pääosin yksiarvoisena kuparina, ja se johdetaan kuparin talteenottoprosessiin (ei tarkemmin kuvassa). Alitteen 6 sisältämän kiintoaineen liuotusta jatketaan toisen liuotusvaiheen reaktoreissa 7 ja 8 edelleen liuoksella 9, joka saadaan myöhemmästä prosessivaiheesta. Toiseen liuotusvaiheeseen menevän liuoksen 9  $\text{Cu}^{2+}$ -pitoisuus säädetään optimiinsa NaCl-liuoksella. Tämän vaiheen liuotuksen tehostamiseksi reaktoreihin johdetaan ilmaa. Vaiheen lopussa on sakeutus 10.

Toisen liuotusvaiheen sakeutuksen 10 ylitte 3 johdetaan ensimmäiseen liuotusvaiheeseen liuottamaan rikastetta. Alitteen 11 kiintoaineen liuotusta jatketaan kolmannessa vaiheessa lopun kuparin sekä kullan liuottamiseksi reaktoreissa 12, 13 ja 14. On huomioitava, että kaaviokuvassa olevien reaktorien määrä ei rajoita reaktorien määrää keksinnön mukaisessa menetelmässä. Kolmannessa liuotusvaiheessa eli kullan liuotusvaiheessa sakkaa liuotetaan väkevällä kupari(II)kloridi-natriumkloridiliuoksella 15, jossa  $\text{Cu}^{2+}$ -pitoisuus on 60 – 100 g/l ja natriumkloridin pitoisuus 200 – 330 g/l. Reaktoreihin johdetaan happea edullisimmin ilman muodossa. Liuotusvaiheen päätyttyä liete johdetaan sakeutukseen 16. Sakeutuksen ylitte 17 johdetaan joko sellaisenaan tai suodatettuna kullan talteenottoon, joka tässä esimerkkitapauksessa tapahtuu hiilikolonneissa 18 aktiivihiiilen avulla. Kolonneista saadaan kultatuote 19. Kolonneista poistuva liuos on kultavapaa liuos 9, joka kierrätetään liuotuksen toiseen vaiheeseen ja tarpeen vaatiessa siihen johdetaan natriumkloridiliuosta 20 liuotusta varten sopivan

kupari(II)kloridipitoisuuden aikaan saamiseksi. Kullan talteenottovaiheen sakeutuksen alite eli sakka on normaalin jälkikäsittelyn kuten suodatuksen ja pesun (ei tarkemmin kuvassa) jälkeen lopullinen jäte 21, joka sisältää lähes kaiken rikasteen rikin ja raudan. Sakan suodos ja pesuvedet palautetaan esimerkiksi rikasteen liuotusprosessiin.

Virtauskaaviossa on kuparin raaka-aineen useampivaiheinen liuotus kuvattu vastavirtaliuotuksena ja vaiheen sisällä kiintoaine ja liuos kulkevat periaatteessa yhtenäisesti reaktorista toiseen. Liuotuksen tehostamiseksi voidaan kuitenkin kiintoainetta kierrättää palauttamalla sitä prosessin sisällä. Siten prosessin jonkin, useita reaktoreita käsittävän vaiheen sisällä palautetaan kiintoainetta vaiheen loppupään reaktoreista alkupään reaktoriin, tai kierrätys voidaan toteuttaa jopa yksittäisessä reaktorissa. Kunkin vaiheen lopussa tai reaktorin jälkeen tapahtuu nesteen ja kiintoaineen erotus, yleensä sakeuttimen avulla. Vaiheiden välillä erotuksesta saatava liuos, ylite, johdetaan kiintoaineen virtaussuunnassa katsottuna edelliseen vaiheeseen ja kiintoainesakka, alite, pääosin seuraavaan liuotusvaiheeseen. Siten osa yhden tai kunkin vaiheen alitteesta voidaan palauttaa jonkin edellisen tai saman liuotusvaiheen johonkin reaktoriin, edullisesti ensimmäiseen reaktoriin.

Kuvan 1 mukaisessa virtauskaaviossa on esitetty kullan liuotusmenetelmä kuparipitoisen raaka-aineen liuotuksen yhteydessä, mutta on keksinnön mukainen menetelmä ei ole sidottu täsmälleen kaaviossa olleeseen kuparipitoisen raaka-aineen liuotusprosessiin. Menetelmällemme on keskeistä, että kultaa sisältävän materiaalin liuotus suoritetaan kaksiarvoisen kuparin ja hapettavan kaasun avulla olosuhteissa, joissa liuoksen potentiaali on alle 650 mV, edullisesti alueella 530 – 620 mV ja pH on vähintään arvossa 1, edullisesti ainakin arvossa 1,5 – 2,5. Kun hapettavana kaasuna on ilma, reaktorirakenteet muodostuvat yksinkertaiseksi.

Keksintöä kuvataan vielä oheisten esimerkkien avulla.

### Esimerkki 1

Esimerkissä on käytetty tekniikan tason (US 4551213) mukaisia olosuhteita kullan talteenottamiseksi. Kokeessa käytetty liuotusjäte oli peräisin  
 5 kuparisulfidirikasteen kloridipohjaisesta liuotuksesta, joka oli suoritettu atmosfäärisissä olosuhteissa. Jätteen kosteus oli 31 p-% ja se sisälsi 3,7 % Cu, 28,9 % Fe, 32,4 % S ja 5,8 ppm Au kuivapainosta mitattuna.

Sekoitusreaktoriin laitettiin 220 g kosteaa liuotusjätettä sekä 500 ml liuosta,  
 10 joka sisälsi 40 g/l  $\text{Cu}^{2+}$  kloridina ja noin 300 g/l NaCl. Liuotuslämpötila oli 40°C ja liuotusaika 12 tuntia. Liuotusaikana reaktorissa olleen lietteen hapetus-pelkistyspotentiaali pidettiin kloorikaasulla vakioarvossa 680 mV Pt- ja Ag/AgCl-elektrodeilla mitattuna. Lietteen pH sai kokeen kuluessa vapaasti muuttua alkuarvosta 2 loppuarvoonsa 0,1. Kokeen päätyttyä liuoksen ja  
 15 kiintoaineen analyysit olivat seuraavat:

Liuos.	Fe g/l	S g/l	Au mg/l
	42,6	9,33	1,28
Kiintoaine	Fe%	S %	Au ppm
	19,7	46,4	3,1

20 Kokeen tuloksista nähdään, että raudasta liukeni noin puolet, mikä aiheuttaisi tuotantolaitoksessa hyvin suuria poistokustannuksia. Kullastakin liukeni vain puolet.

### Esimerkki 2.

25 Esimerkki suoritettiin keksinnön mukaisella tavalla. Kuparisulfidirikastetta ( $\text{CuFeS}_2$ ) liuotettiin  $\text{CuCl}_2$ -NaCl-liuoksen ja ilman avulla sekoitusreaktorissa niin, että syntyi liuotusjätettä, jonka pitoisuudet (kuivapainosta mitattuna) olivat seuraavat:

Cu %	Fe %	S %	Au ppm
30 0,7	41,6	28,6	3,9

Alkuperäinen rikaste sisälsi kultaa 6,8 ppm, ja siten osa siitä oli liennut jo rikastetta liuotettaessa. Tämän jälkeen jätteestä ja uudesta liuoksesta tehtiin liete, joka sisälsi 87 g/l liuotusjätettä ja alkuliuosta, jossa oli:

	Cu g/l	Fe g/l	S g/l	Au mg/l
5	71,2	0,08	0,553	0,016

Alkuliuksen kupari oli kuprimuodossa. Lietettä pidettiin 5 litran ilmasyötöllä varustetussa sekoitusreaktorissa 12 tuntia lämpötilassa 100 °C. Liuotuksen kulkua havainnollistavat seuraavat mittaus- ja analyysitulokset, jotka on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Aika (h)	pH (reaktori)	Potentiaali (mV)	Liuos			Sakka
			Au mg/l	Fe g/l	S g/l	Au ppm
0	2,4	552	0,016	0,008	0,53	3,9
4	2,7	572	0,136	0,002	0,86	
8	2,6	610	0,240	0,003	1,09	
12	2,6	608	0,260	0,005	1,21	0,8

Potentiaali: Pt vs. Ag/AgCl

15

Otettiin 400 ml kokeen loppusuodosta ja lisättiin siihen 10 g aktiivihiltä, jonka keskiraekoko oli 1,5 mm, ja sekoitettiin 4 tuntia lämpötilassa 25 °C. Sekoituksen loputtua liuoksesta analysoitiin < 0,005 mg/l Au.

20

Analyysituloksista nähdään, että rauta pysyi liukenemattomassa muodossa ja rikkiäkin liukeni vain vähän eli noin 0,7 g/l. Vaikka kullan lähtöpitoisuus oli matala, oli liuotussaanti kuitenkin hyvä, eli noin 80%.

## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä kullan ottamiseksi talteen rautaa ja rikkiä sisältävästä liuotusjätteestä tai välituotteesta, mikä syntyy kuparin sulfidisen raaka-  
5 aineen atmosfäärisessä kloridiliuotuksessa, **tunnettu** siitä, että kulta liuotetaan jätteestä tai välituotteesta kupari(II)kloridi-natriumkloridin vesiliuoksessa atmosfäärisissä olosuhteissa liuoksen sisältämän kaksiarvoisen kuparin ja happipitoisen kaasun avulla, jolloin muodostetun suspension hapetus-pelkistyspotentialiaali pidetään  
10 arvossa alle 650 mV ja pH arvossa 1 - 3, jolloin rauta ja rikki jäävät pääosin liukenematta; liuennut kulta otetaan talteen jollakin sinänsä tunnetulla tavalla ja liukenematon sakka on poisheitettävää jätettä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hapetus-pelkistyspotentialiaali pidetään alueella 530 – 620 mV.  
15
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että suspension pH pidetään arvossa 1,5 – 2,5.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaksiarvoisen kuparin määrä suspensiossa on 40 – 100 g/l.  
20
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että natriumkloridin määrä suspensiossa 200 – 330 g/l.  
25
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lämpötila pidetään alueella 80 °C – suspension kiehumispiste.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että happipitoinen kaasu on ilma.  
30



## TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään kullan talteenottamiseksi kuparin hydrometallurgisen valmistuksen yhteydessä kuparin raaka-aineen liuotuksessa syntyvästä, rikkiä ja rautaa sisältävästä jätteestä tai välituotteesta. Sekä kuparin että kullan talteenotto tapahtuu kloridimiljöössä. Jätteen tai välituotteen sisältämä kulta liuotetaan kaksiarvoisen kuparin ja hapen avulla kupari(II)kloridi-natriumkloridiliuoksessa olosuhteissa, joissa hapetus-pelkistyspotentiaali on korkeintaan 650 mV ja pH vähintään 1. Jätteen sisältämä rauta ja rikki jäävät pääosin liukenematta.



**Fig. 1**